

反相胶束及微乳液形成模型 在铀液液萃取中的应用

王文清 刘 枫 沈兴海

(北京大学技术物理系, 北京 100871)

经典的萃取化学侧重于萃合物的组成和结构的测定。我们认为在研究铀液液萃取机理时必须考虑萃取剂在萃取有机相中的聚集现象, 只有从形成反相胶束和微乳液的观点, 才能更本质揭示萃取机理。研究了 P204 萃取铀的界面化学模型和三正辛胺萃取硫酸铀酰的反相胶束模型, 并解释了萃取体系第三相与 W₁₈O₇₂ 微乳液的关系。

关键词 反相胶束 微乳液 铀液液萃取

前言

传统的萃取化学侧重于萃合物的组成和结构的测定, 斜率分析法、饱和萃取法和配位数饱和和原理是研究萃取机理的重要手段和概念, 其基本假定是萃取剂在萃取有机相中以单分子状态存在, 但实际上在铀的常用萃取剂中, 二(2乙基己基)磷酸(P204)的钠、钾、铵盐, 甲基三烷基氯化铵(N 263)和磷酸三丁酯(TBP)具有与典型的表面活性剂类似的结构特征, 既含亲水性的极性头部分, 又含疏水性的碳氢键部分, 分别与 3 种典型的阴离子、阳离子和非离子的表面活性剂相对应。因此, 研究铀溶液萃取机理时, 必须考虑这些萃取剂在萃取有机相中的聚集现象, 从界面化学角度来分析萃取机理。已经发现表面活性较强的萃取剂分子可以在萃取有机相中形成反相胶束。有些萃取剂分子如 P204, 本身没有很强的表面活性, 但经皂化或与被萃取离子络合后, 表面活性大大增强, 也可形成反相胶束。在反相胶束结构中, 亲水性的极性头聚集在一起, 形成胶束内核, 疏水性的碳氢键伸向有机溶剂。由于萃取体系中水相的存在, 使反相胶束的聚集数明显增大。如有机相中存在一定量的长链醇, 则醇也参与反相胶束的形成。此外水分子还可以自由水形态存在于内核, 形成 W₁₈O₇₂ (油包水) 型微乳液。在这样的结构中, 被萃取离子不是仅与萃取剂分子简单配位, 而是存在更复杂的作用方式。因此对铀液液萃取的某些体系, 只有从形成反相胶束和微乳液的观点, 才能更本质的了解萃取机理。

1 P204 萃取铀的界面化学模型

萃取体系反相胶束和微乳液的研究始于 70 年代末。目前已发现很多萃取过程伴随反相胶束和 W₁₈O₇₂ 微乳液的形成。1982 年吴瑾光等报道^[1]P204 的钠、钾、铵盐 2 醇 2 油 2 水四组分体系在萃取有机相中形成微乳液, 在 P204(1 mol/L) 2 仲辛醇(U=15%) 2 煤油或 P204(1 mol/L) 2 TBP

($U=15\%$) 2煤油中, 加入 NaOH 水溶液或浓氨水进行皂化时可形成稳定透明的微乳液体系, 在萃取金属离子过程中伴随着微乳液的破乳, 有机相中大量水返回水相。1988 年 Neuman 等^[2,3] 在用 P204 萃取 Ca^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 离子时发现了反相胶束存在。1992 年又报道^[4] P204 萃取 Ni^{2+} 时形成的反相胶束呈棒状。

设 P204(HA) 萃取铈(M^{n+}) 反应为

$$\text{M}^{n+}_{(a)} + n\text{HA}_{(o)} = \text{MA}_{n(o)} + n\text{H}^{+}_{(a)}$$

$$K = \frac{[\text{MA}_n]_{(o)} [\text{H}^{+}]^n_{(a)}}{[\text{M}^{n+}]_{(a)} [\text{HA}]^n_{(o)}} \quad (1)$$

如果设想萃取过程发生在界面吸附层, 萃取剂 P204 分子经搅拌或振荡分散后的微小水滴包围在中间, 如图 1 所示。

萃取过程中, 有机相高度分散在水相中(或相反), 由于表面张力的原因, 油滴一般以球形分散, 从而造成很大的接触面积。油滴越小, 表面积越大。

设 R_f 为水滴的半径, d 为 P204 的分子吸附层厚度, N_1 是油滴数目。假定所有油滴大小相等, V_o 为有机相总体积。吸附层比表面积为:

$$\frac{N_1 \times 4\pi(R_f + d)^2}{V_o} \quad (2)$$

铈的萃取率、分配比和萃取过程的许多物理性能均与比表面积有关。设单位比表面积上的活性基团(即 P204 的基头)的数目为 F_1 , 则单位体积有机相中活性基团数为:

$$\frac{N_1 \times 4\pi(R_f + d)^2}{V_o} F_1 \quad (3)$$

M^{n+} 的水化半径为 $R_{M^{n+}}$, M^{n+} 被吸附后的油滴数目为 N_2 , 则吸附层比表面为:

$$\frac{N_2 \times 4\pi(R_f + R_{M^{n+}})^2}{V_a} \quad (4)$$

式中 V_a 为水相体积。如单位面积表面吸附层上 M^{n+} 的数目为 F_2 , 则吸附层上铈离子数目对水相的体积比为:

$$\frac{N_2 \times 4\pi(R_f + R_{M^{n+}})^2}{V_a} \times F_2 \quad (5)$$

萃取过程实际就是 M^{n+} 与活性基团发生静电吸引作用, 同时 H^{+} 被转换下来, 因此萃取速率由下式决定:

$$v_1 = \frac{d[\text{M}^{n+}]_{(o)}}{dt} = \frac{N_1 \times 4\pi(R_f + d)^2}{V_o} \times F_1 \times \frac{N_2 \times 4\pi(R_f + R_{M^{n+}})^2}{V_a} \times F_2 \quad (6)$$

萃取过程中, 随着越来越多的

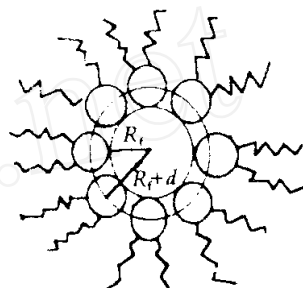


图 1 P204 分子分散后的微小水滴

设界面吸附层上萃取剂的摩尔数为 M_1 , M^{n+} 的摩尔数为 M_2 , 皂化后的活性基团的摩尔数为 M_3 , H^+ 的摩尔数为 M_4 , 则:

$$M_1 = \frac{N_1 \times 4P(R_{f+}d)^2}{NV_o} \times F_1 \quad (8)$$

$$M_2 = \frac{N_2 \times 4P(R_{f+}R_{M^{n+}})^2}{NV_a} \times F_2 \quad (9)$$

$$M_3 = \frac{N_3 \times 4P(R_{f+}R_{M^{n+}}+d)^2}{NV_o} \times F_3 \quad (10)$$

$$M_4 = \frac{N_4 \times 4P(R_{f+}R_{H^+})^2}{NV_a} \times F_4 \quad (11)$$

式中 N 为 Avogadro 常数。

当萃取达到平衡时, $v_1 = v_2$, 由于

$$v_1 = k_1 M_1^x M_2^y \quad (12)$$

$$v_2 = k_2 M_3^s M_4^t \quad (13)$$

$$k_1 M_1^x M_2^y = k_2 M_3^s M_4^t$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{M_3^s M_4^t}{M_1^x M_2^y} \quad (14)$$

比较式(14)和式(1)可见, 两式类似, 且 $s = 1$, $t = n$, $x = n$, $y = 1$ 。由上可见从界面吸附角度来分析萃取过程是合理的。

设 P204(HA) 以反相胶束形式存在, 萃合物 MA_n (M^{n+} 是被萃金属离子) 与反相胶束有强烈相互作用, 则有机相中的单体 HA 作为相转移剂 (phase transfer agent) 与亲水性的 M^{n+} 形成 MA_n 后, 穿过油水界面而进入有机相, 尔后 MA_n 又被溶解在反相胶束中, 此时有如下关系:

$$\lg D = \text{常数} + n\text{pH} + \lg c_s \quad (15)$$

式(15)中, c_s 是形成胶束的萃取剂 P204 浓度, 当 pH 一定时, $\lg D \sim \lg c_s$ 的斜率恒等于 1, 如果 MA_n 与反相胶束没有显著作用, 则:

$$\lg D = \text{常数} + n\text{pH} + \frac{n}{x} \lg c_s \quad (16)$$

式(16)中 x 为反相胶束的聚集数。在这种情况下, 起聚集作用的主要是单体 HA, 所有 x 值的增加导致分配比 D 下降。如设法降低 x 值, 则可提高萃取分配比。

以上所述萃合物 MA_n 与反相胶束具有强烈相互作用而溶在其中的过程与静电作用模型类似, 只不过这里强调了单体 HA 作为相转移剂的作用。事实上, 不仅是酸性萃取剂, 只要反相胶束与萃合物产生较强作用, 情况类似。以下以胺类萃取剂 R_3N 在酸性条件下 (以 H_2SO_4 为例) 萃取 UO_2^{2+} 为模型来探讨反相胶束的形成对萃取分配比的影响。

2 三正辛胺萃取硫酸铀酰的反相胶束模型

当 $\text{pH} < 1.3$ 时, 三正辛胺 R_3N 以 $(R_3NH)HSO_4$ 形式存在。假设它在有机相聚集成反相胶束 $(R_3NHHSO_4)_n$, n 为聚集数。有机相体积 $V_o = V_b + V_m$, V_b 为有机体相 (bulk organic phase) 体积, V_m 为反相胶束准相 (pseudo phase) 体积。令 V_s 为 R_3NHHSO_4 的摩尔体积, c_s 是成束的 R_3NHHSO_4 的浓度 (对整个有机相), 则:

$$V_m = V_s c_s V_o, V_b = V_o (1 - V_s c_s) \quad (17)$$

整个萃取过程可分为三步:

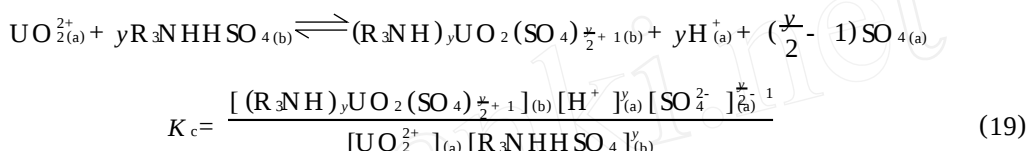
1) $R_3NHH SO_4$ 在有机相中聚集成反相胶束

$$nR_3NHH SO_{4(b)} \rightleftharpoons (R_3NHH SO_4)_{n(m)}$$

$$K_n = \frac{[(R_3NHH SO_4)_n]_{(m)}}{[R_3NHH SO_4]_{(b)}^n} \quad (18)$$

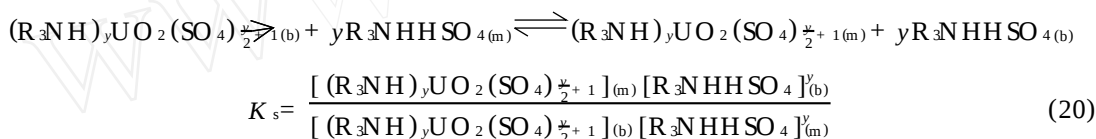
式中 K_n 是胶束聚集常数, b, m 分别代表有机相和反相胶束准相。

2) UO_2^{2+} 与 $R_3NHH SO_4$ 络合生成萃合物



式中 K_c 为萃合常数, a 代表水相。

3) 萃合物溶解于反相胶束准相中



式中 K_s 为溶解常数。反相胶束准相中单体浓度 $[R_3NHH SO_4]_{(m)} = 1 \text{ } \forall s$, 如令

$$K_s' = \frac{[(R_3NH)_yUO_2(SO_4)_{\frac{y}{2}+1}]_{(m)} [R_3NHH SO_4]_{(b)}^y}{[(R_3NH)_yUO_2(SO_4)_{\frac{y}{2}+1}]_{(b)}}$$

$$K_s' = K_s [R_3NHH SO_4]_{(b)}^y = K_s \text{ } \forall s^y \quad (21)$$

由质量作用定律,

$$[UO_2^{2+}]_{(o)} V_o = [(R_3NH)_yUO_2(SO_4)_{\frac{y}{2}+1}]_{(b)} V_b + [(R_3NH)_yUO_2(SO_4)_{\frac{y}{2}+1}]_{(m)} V_m \quad (22)$$

式中 $[UO_2^{2+}]_{(o)}$ 是有机相中 UO_2^{2+} 总浓度。

铀在两相的分配比为

$$D = \frac{[U]_{(o)}}{[U]_{(a)}} = \frac{[(R_3NH)_yUO_2(SO_4)_{\frac{y}{2}+1}]_{(b)} \frac{V_b}{V_o} + [(R_3NH)_yUO_2(SO_4)_{\frac{y}{2}+1}]_{(m)} \frac{V_m}{V_o}}{[UO_2^{2+}]_{(a)}} \quad (23)$$

为了简化, 水相未考虑 UO_2^{2+} 与 SO_4^{2-} 形成的络离子, 这对结论无影响。

现讨论式(23):

1) 如果不形成胶束, 则 $K_n = 0, K_s = 0, V_b = V_o$, 于是式中不含第二项, 则式(23)可简化为:

$$D = \frac{[(R_3NH)_yUO_2(SO_4)_{\frac{y}{2}+1}]_{(b)}}{[UO_2^{2+}]_{(a)}} = \frac{K_c [R_3NHH SO_4]_{(o)}^y}{[H^+]_{(a)}^y [SO_4^{2-}]_{(a)}^{\frac{y}{2}-1}} \quad (24)$$

式中 $[R_3NHH SO_4]_{(o)}$ 为有机相中自由萃取剂浓度。在萃取过程中, 当 $pH, [SO_4^{2-}]$ 恒定, 以 $\lg D$ 对 $\lg [R_3NHH SO_4]_{(o)}$ 作图, 斜率应为 y , y 为萃合物中萃取剂的分子数, 即斜率法可以适用。

2) 如反相胶束形成时, 与萃合物作用很强, $K_c \gg K_s$, 则式(23)中第一项可忽略, 式(23)可变为:

$$D = \frac{[(R_3NH)_yUO_2(SO_4)^{\frac{y}{2}+1}]_{(m)} \frac{V_m}{V_o}}{[UO_2^{2+}]_{(a)}} \quad (25)$$

代入式(16)~ (19)

$$D = \frac{K_c K_s \dot{V}_s c_s}{[H^+]_{(a)}^y [SO_4^{2-}]_{(a)}^{\frac{y}{2}+1}} \quad (26)$$

$$\lg D = \text{常数} + y\text{pH} - (\frac{y}{2} + 1) \lg [SO_4^{2-}] + \lg c_s \quad (27)$$

一般情况下, 萃取剂和萃合物在水相中溶解可忽略, 则:

$$c_s + [R_3NHHSO_4]_{(b)} + [(R_3NH)_yUO_2(SO_4)^{\frac{y}{2}+1}]_{(b)} = [R_3NHHSO_4]_{(o)} \quad (28)$$

当 $[UO_2^{2+}]_n [R_3NHHSO_4]_{(o)}$, $K_c \gg K_s$ 时, $[(R_3NH)_yUO_2(SO_4)^{\frac{y}{2}+1}]_{(b)} \gg c_s$, 又因 $[R_3NHHSO_4]_{(b)}$ 为临界胶束浓度, 一般为 10^{-4} mol/L , 故 $c_s \approx [R_3NHHSO_4]_{(o)}$

当 pH、 $[SO_4^{2-}]$ 恒定, 以 $\lg D \sim \lg c_s$ 作图, 其直线斜率应等于 1。

研究三辛胺从硫酸溶液中萃取六价铀的机理时, 发现用饱和法得到萃合物组成为 $(R_3NH)_4UO_2(SO_4)_3$, 但用斜率法求得的直线斜率不是 4, 而是与水相的酸度有关: 当 $\text{pH} \leq 1.7$ 时, 斜率等于 1^[5], 这一现象在其他胺类萃取中也存在。作者从分子缔合角度定性分析了原因, 但不充分。这是因为胺类萃取剂酸化后生成铵盐, 它具有阳离子表面活性剂的结构与性质, 今从表面化学角度, 它易在有机相形成反相胶束和微乳液, 根据上述模型就能合理解释其萃取机理。

3 萃取体系第三相与 Winsor E 微乳液

TBP 是中性萃取剂。沈兴海在量热滴定实验中未发现 TBP 煤油溶液存在反相胶束^[6], 但 Osseo-Asare^[7,8] 系统研究了 TBP 在萃取有机相中状态后提出 TBP 稀释剂 TBP-H₂O、TBP 稀释剂 H₂O、TBP-H₂O 2 酸、TBP 稀释剂 H₂O 2 酸、TBP-H₂O 2 酸 2 金属盐等萃取体系在高酸度或高金属离子浓度时均有可能形成反相胶束。因此对以 TBP 为萃取剂的萃取体系, 应从形成反相胶束和 Winsor E 微乳液角度来考虑。在一定实验条件下, TBP 稀释剂 H₂O 2 酸体系会形成第三相。最下层水相, 中间为重有机相, 上层为轻有机相, 第三相的形成严重干扰萃取过程。在无机酸存在时, 形成第三相的趋势为 $HClO_4 > H_2SO_4 > HNO_3$, 室温下 20% TBP 煤油溶液, 分别在 1 mol/L $HClO_4$ 、5 mol/L HCl 和 16 mol/L HNO_3 时出现第三相^[9]。Segret 和 Quinn^[10] 在研究 TBP-十二烷-H₂SO₄-H₂O 体系时, 发现在 H_2SO_4 浓度较高时形成三相。上层是十二烷和少量 TBP, 中层为 TBP 和 H_2SO_4 复合物, 下层为浓 H_2SO_4 水溶液。这种现象与表面活性剂 2 油 2 水体系形成 Winsor E 微乳液相似, 上层为油和少量表面活性剂, 中间层为大部分表面活性剂和油, 下层为水相。中间层称表面活性剂相, 其结构不同于单相微乳液 (Winsor E 微乳液), 即不存在微乳颗粒, 而是形成双连续结构。因此可以从 Winsor E 微乳液的形成规律来避免第三相的形成。

胺类萃取过程中也常出现第三相, 由于铵盐和季铵盐体系经常形成微乳液, 第三相出现实际是形成 Winsor E 微乳液。为避免第三相出现, 经常在有机相中添加辛醇、TBP、MIBK 等, 这些添加剂的加入实际起改变微乳液形成条件的作用, 使其形成两相共存区, 形成 Winsor E 微乳液。叔胺的盐酸盐萃取 UO_2Cl_2 后, 随有机相中 $(R_3NH)_2UO_2Cl_4$ 浓度增加出现第三相, 当接

近饱和萃取时, 有机相中 R_3NHCl 几乎全部生成 $(R_3NH)_2UO_2Cl_4$, 此时第三相也趋消失。从形成微乳液角度分析, UO_2Cl_2 协萃过程中, 一方面萃取剂的表面活性有变化, 另一方面水相盐浓度不断减小, 2 个因素均使微乳液所处相区改变, 接近饱和萃取时, 第三相消失是由于 $W_{in} > W_{out}$ 微乳液超过了最佳盐浓度范围转变成 $W_{in} < W_{out}$ 微乳液, 即两相萃取体系。

总之, 萃取体系反相胶束和微乳液的模型研究对萃取化学的发展产生了深远的影响, 但是, 必须指出只有当萃取剂具有较强的表面活性时, 才可以从形成反相胶束或 $W_{in} < W_{out}$ 微乳液的角度来分析问题, 否则会得出错误的结论。

参考文献

- 1 吴瑾光, 高宏成, 陈滇, 等. 二(22乙基己基)磷酸萃取剂皂化过程中微乳液的形成条件与相区变化. 化学学报, 1982, 40(1): 13~21
- 2 Gaonkar A. G., Garver T. M., Neuman R. D. 1H NMR Spectroscopic Investigation of Reversed Micellization in Metal Organophosphorous Surfactant System. Colloids and Surfaces, 1998, 30: 265
- 3 Neuman R. D., Zhou N., Wu J. G., et al. Model for Aggregation of Metal-Extractant Complexes in Solvent Extraction Systems. Report in Chemistry Department at Peking University, Unpublished. 1990
- 4 Neuman R. D., Park S. J. Characterization of Association Microstructures in Hydrometallurgical Nickel Extraction by Di(22-Ethylhexyl) Phosphonic Acid. J. Colloid and Interface Science, 1992, 152(1): 41
- 5 陈建海, 王文清. 三正辛胺对硫酸铀酰的萃取机理. 铀矿冶, 1984, 3(4): 30~39
- 6 沈兴海, 高宏成. 萃取过程的量热研究(Ⅱ) 有机相反相胶束的形成及对萃取的影响. 高等学校化学学报, 1990, 11(12): 1401
- 7 Osseo-Asare K. Aggregation, Reversed Micelles, and Microemulsions in Liquid-Liquid Extraction: the Tri-n-Butylphosphate Diluent-Water-Electrolyte System. Advances in Colloid and Interface Science, 1991, 37: 123
- 8 Osseo-Asare K. Volume Changes and Distribution of HCl and H_2O in the Tri-n-Butylphosphate- H_2O - HCl Liquid-Liquid System: A Reversed Micellar Phenomenological Model. Colloids and Surfaces, 1998, 29: 403
- 9 Kertes A. S. Solvent Extraction Chemistry of Metals. Cleveland: CRC press, 1967. 377
- 10 Sagret N. H., Quinn M. J. Surface Properties of the Tri-n-butylphosphate-Dodecane-Water-Sulfuric acid System. J. Colloid Interface Sci., 1987, 115(1): 283

(收稿日期 1998 年 5 月 25 日)

APPLICATION OF THE FORMATION MODEL OF REVERSED MICELLES AND $W_{in} < W_{out}$ MICROEMULSIONS IN THE LIQUID-LIQUID EXTRACTION OF URANIUM

Wang Wenqing Liu Feng Shen Xinghai

(Department of Technical Physics, Peking University, Beijing 100871)

(Received May 25, 1998)

ABSTRACT

In the research of ordinary extraction chemistry, more attention has been paid on the composition and structure of extracted adduct. Through the investigation of several typical

extraction system commonly used in hydrometallurgy, the influence of the formation of reversed micelles on distribution ratio must be considered in the system with amine extractant and in the synergic system of acid and neutral extractants. In this paper, studies on reversed micelles and microemulsions in extraction system were reviewed. Studies on interfacial chemistry model of uranium extracted by P204 and the reversed micelles model of uranium sulfate by the trioctylamine have been systematically investigated. The occurring of third phases in some extraction system was explained in term of the formation of Winsor E microemulsion.

Keywords Reversed micelles Microemulsion Liquid-liquid extraction of uranium

99 矿物工程会议部分题录

1999 年 9 月 22~ 24 日在英国康沃尔群的福尔毛斯召开了 99 矿物工程会议。会议宣读论文 60 余篇, 涉及破磨、控制、模拟及分析技术, 浮选、环境、生物和湿法冶金, 重力和磁分离等。部分论文题目介绍如下。

影响破碎的实验分析和现象模拟 (Attou A. 等, 比利时);

预测装填介质磨损的实验程序研究 (Radziszewski P., 加拿大);

浮选-磨矿联合控制 (Schubert J. H. 等, 南非);

用多样式层面 X 射线摄影法显示水力旋流器中矿浆的特性 (Willrams R. A. 等, 英国);

应用于工业矿物的光谱测定技术 (Gliese R. 等, 巴西);

磨矿对浮选性能的影响 (Yianatos J. B. 等, 智利);

评估工业浮选槽对各种矿物组分的捕集回收 (Savassi O. N. 等, 澳大利亚);

W EM CO 浮选设备的最新改进 (Gritton K. 等, 美国);

矿物加工中的环境设计——锌精炼厂流程选择的研究 (Stewart M. 等, 澳大利亚);

贵、贱金属在 IRA 900 离子交换树脂上的吸附 (Els E. R. 等, 南非);

在膜反应器中生物吸附重金属的实验和模拟研究 (Veglio F. 等, 意大利);

对砷黄铁矿 (黄铁矿浮选精矿的依次还原-氧化预处理 (Gudyauga F. B. 等, 津巴布韦);

水力旋流器中的重力分级 (Mosher J., 美国);

以碳水化合物为还原剂, MnO_2 矿在硫酸溶液中浸出动力学模拟及过程分析 (Veglio F. 等, 意大利);

颗粒尺寸、床层厚度对筛选法的影响 (Soldinger M., 瑞典);

Xiaoyi 铝